

①9



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤1 Int. Cl.³: C 09 K

5/00

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
 Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



①1

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

636 119

②1 Numéro de la demande: 1943/79

②2 Date de dépôt: 27.02.1979

②4 Brevet délivré le: 13.05.1983

④5 Fascicule du brevet
publié le: 13.05.1983

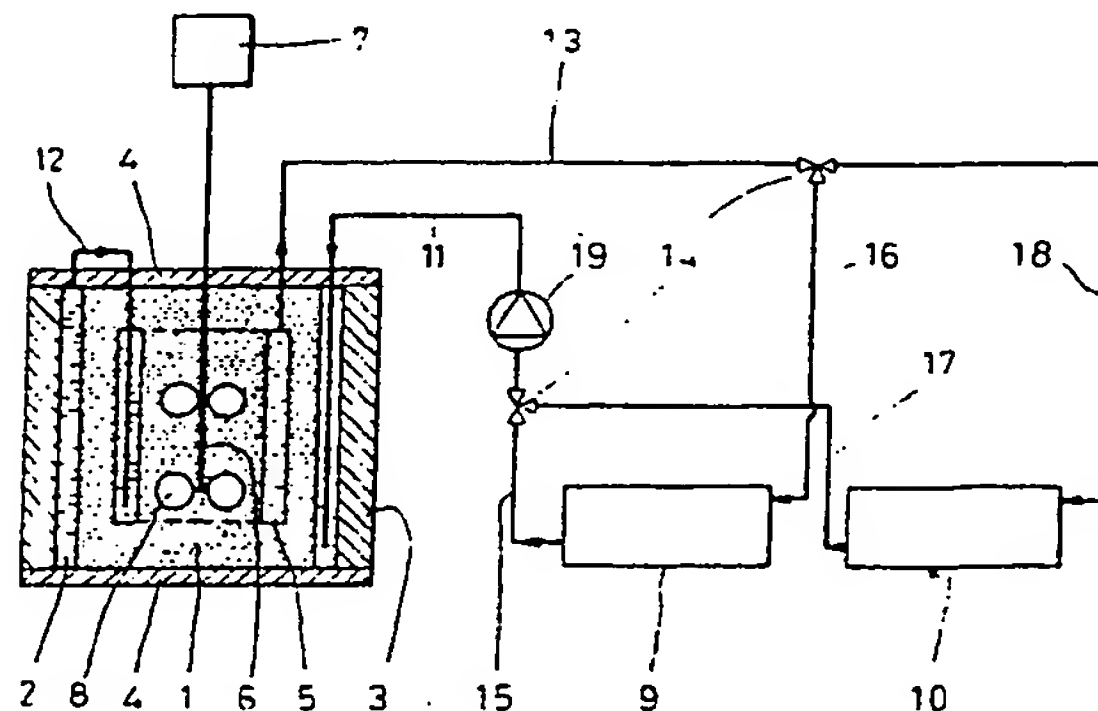
⑦3 Titulaire(s):
 Eric Plattner, Seltisberg
 René Noppel, Prévèrenges
 Trong Thinh Nguyen, Lausanne

⑦2 Inventeur(s):
 Eric Plattner, Seltisberg
 René Noppel, Prévèrenges
 Trong Thinh Nguyen, Lausanne

⑦4 Mandataire:
 Cabinet S. Tordion, Bienne

⑤4 Milieu échangeur de chaleur et utilisation de ce milieu.

⑤7 Le milieu échangeur de chaleur 1, utilisé dans une installation de stockage d'énergie thermique par chaleur latente de fusion, est composé par une émulsion, ou une suspension, selon la température, de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans de l'huile minérale additionnée d'un mélange d'émulgateurs constitués par un monoester de polyéthylène glycol avec l'acide oléique et par un sel alcalin d'acide oléique. Le milieu est stabilisé par de la poudre de graphite. Les calories à stocker sont amenées à l'échangeur de chaleur 5 par l'eau chaude provenant du bac 9 et s'écoulant à travers le double manteau de la cuve 2, celles à prélever sont véhiculées par l'eau plus froide du bac 10.



REVENDEICATIONS

1. Milieu échangeur de chaleur, caractérisé en ce qu'il comprend un composant finement dispersé de façon stable, sous forme solide de suspension ou liquide d'émulsion, selon la température, dans un constituant liquide non miscible, chimiquement inerte.

2. Milieu selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composant finement dispersé est constitué par un sel, une base ou un de leurs hydrates, et en ce que le constituant liquide est un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, dont le point d'ébullition est compris entre 50 et 350°C.

3. Milieu selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'hydrocarbure englobe toutes les particules du composant dispersé et en ce qu'il réduit les réactions de ce dernier avec le milieu ambiant.

4. Milieu selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il contient un monoester de polyalcool à longue chaîne avec un acide gras comme émulateur neutre et lipophile, pour faciliter la formation de l'émulsion ou de la suspension.

5. Milieu selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il contient un émulateur neutre et lipophile et un émulateur ionique et hydrophile ayant la même chaîne lipophile que le premier émulateur, ces deux émulateurs étant mélangés de telle façon que la valeur résultante HLB soit comprise entre 10 et 11.

6. Milieu selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'émulateur neutre et lipophile est constitué par un monoester d'un polyalcool à longue chaîne avec un acide gras et en ce que l'émulateur ionique et hydrophile est un sel alcalin du même acide gras.

7. Milieu selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient un solide pulvérulent hydrophile et lipophile pour stabiliser l'émulsion aussi bien que la suspension.

8. Milieu selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit solide pulvérulent est de la poudre de graphite.

9. Utilisation du milieu échangeur de chaleur selon l'une des revendications précédentes comme moyen de stockage d'énergie thermique.

L'exploitation de toute source d'énergie, comme par exemple de l'énergie solaire, nécessite toujours un stockage plus ou moins grand, du fait que l'offre et la demande de l'énergie ne coïncident que très rarement. Or, le stockage de l'énergie thermique pour le chauffage de bâtiments ou la production d'eau chaude sanitaire est devenu un problème d'actualité.

On connaît essentiellement deux modes de stockage à basse température: l'un, par chaleur sensible d'une masse de matériau approprié, tel que l'eau, la terre, les roches, etc.; l'autre, par chaleur latente accompagnée d'une transformation de phase, en général une fusion, d'une matière organique ou minérale ou d'un mélange eutectique.

Le stockage par chaleur latente de fusion présente deux grands avantages par rapport au stockage sensible. D'une part, la capacité volumique de stockage est plus élevée et, d'autre part, la plage des températures de fonctionnement du stock est beaucoup plus restreinte.

Ainsi, le stockage par chaleur latente convient très bien à la production d'eau chaude sanitaire ou au chauffage de bâtiments.

Cependant, les milieux connus, homogènes ou hétérogènes, utilisés pour le stockage d'énergie thermique par chaleur latente de fusion sont encore peu développés et présentent des défauts. Ainsi, N. Yoneda et S. Takanashi, dans un rapport intitulé «Study on room heating utilizing eutectic salt mixture» et présenté au 2^e Symposium consacré à l'énergie solaire à Hambourg du 12 au 14 juillet 1978 (DGS), de même que B. Ziegenbein, dans un article intitulé «Das BBC-Solarhaus Aufbau und Betriebserfahrungen», paru dans «Elektrowärme Praxis», N° 58 (1977), rappellent, à propos des

2

milieux homogènes, qu'ils sont constitués par une masse immobile, au sein de laquelle le transfert de chaleur est assuré par des échangeurs placés dans ces milieux.

Or, le principal désavantage de ces derniers réside dans le très mauvais coefficient d'échange dû à la formation de croûtes solidifiées par cristallisation à la surface de l'échangeur lors de la décharge du stock, ainsi que le remarquent N. Shamsundar et E.M. Sparrow dans un article intitulé «Storage of thermal energy by solid-liquid phase change-temperature drop and heat flux», paru dans «Journal of Heat Transfer-Transaction of the ASME», numéro de novembre 1974, pp. 541-544. Pour assurer un flux thermique suffisant, pour une différence de température acceptable entre le stock et le fluide à réchauffer, il faut donc construire des échangeurs à grande surface, qui coûtent cher. Ces échangeurs peuvent être constitués par un réseau de tubes ou de plaques plongeant dans le milieu de stockage ou bien le milieu de stockage peut être introduit à l'intérieur des tubes ou des plaques et le fluide caloporteur circuler à l'extérieur, comme l'indiquent E. van Galen et C. den Ouden dans un rapport intitulé «Die Entwicklung des Speichersystems auf der Basis von eingekapselten p.c.m.-Materialien», présenté au symposium mentionné ci-dessus. De plus, comme la résistance au passage de la chaleur augmente avec l'épaisseur des croûtes, la température du fluide de sortie ne reste pas constante.

Quant aux milieux hétérogènes connus, ils sont biphasés. Le matériau changeant de phase est immergé dans un liquide non miscible, qui peut être un liquide de support ou le fluide caloporteur lui-même. Le matériau changeant de phase peut être encapsulé dans une enveloppe plastique sous forme de petites sphères dispersées dans de l'eau, ainsi que l'indiquent E. Mahalick et A. Twandie dans un rapport intitulé «Two components thermal energy storage material» N° NSF/RA/N75/231-RAAN-Washington DC, novembre 1975. Ce milieu de stockage par chaleur latente a ainsi les caractéristiques d'un fluide. L'encapsulation du matériau changeant de phase demande cependant des investissements élevés, et les résistances, mécanique et thermique, de l'enveloppe posent encore beaucoup de problèmes, principalement en ce qui concerne la durée de vie de ces stocks.

On a aussi utilisé un matériau changeant de phase disposé sous la forme d'un lit fixe, l'échange de chaleur se faisant par contact direct avec le fluide caloporteur, qui traverse ce lit par ruissellement, ainsi que l'indiquent, d'une part, T.L. Etherington dans un article intitulé «A dynamic heat storage system», paru dans la revue «Heating, Piping & Air Conditioning» de décembre 1957, pp. 147-151 et, d'autre part, F. Lindner dans un rapport intitulé «Physikalische, chemische und technologische Grundlagen der Latentwärmespeicherung» de la «DFVLR», Stuttgart 1976. Durant les périodes d'autodécharge, un frittage du matériau changeant de phase tend cependant à se produire et on ne connaît pas de moyen pour l'éviter.

Le milieu échangeur de chaleur défini par la revendication 1 a l'avantage de pouvoir être agité, ce qui évite les inconvénients des milieux hétérogènes connus.

Dans des formes spéciales d'exécution de l'invention, une faible quantité d'agent tensio-actif a l'avantage de faciliter la formation de l'émulsion ou de la suspension, ainsi que le définissent les revendications 4 à 6. Dans d'autres formes spéciales d'exécution de l'invention, la coalescence des particules du matériau changeant de phase peut être réduite en protégeant l'interface des deux phases par un solide amphiphile finement divisé, ainsi que le définissent les revendications 7 et 8. Ce solide amphiphile pulvérulent et les agents tensio-actifs peuvent naturellement être utilisés conjointement.

Le matériau changeant de phase selon la température, qui est finement dispersé sous forme de suspension ou d'émulsion, peut être un sel, une base ou un hydrate de l'un d'eux. Dans ce cas, le liquide de support sera de préférence un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, en particulier une huile neutre.

L'agent tensio-actif est un agent mouillant, de caractère lipophile prédominant, c'est-à-dire dont le HLB (hydrophile lipophile balance) est compris entre 7 et 11. Un monoester d'un polyalcool à

longue chaîne avec un acide gras en particulier donne de bons résultats. On préférera cependant le mélanger à un sel alcalin du même acide gras. La poudre amphiphile finement divisée, utilisée comme agent stabilisateur, sera aussi choisie parmi celles possédant un caractère lipophile prédominant. La poudre de graphite peut être utilisée avantageusement.

L'utilisation d'un tel milieu comme moyen de stockage de l'énergie thermique a les avantages du stockage latent, tout en ayant le comportement d'un fluide au point de vue du transfert de la chaleur. Malgré la dilution du matériau changeant de phase par le liquide de support, la capacité volumique de stockage de l'émulsion reste considérable, car la teneur massique de ce matériau est entre 55 et 65%. En outre, des croûtes solidifiées du matériau actif ne risquent plus de se former à la surface de l'échangeur et la résistance au transfert de chaleur augmente peu au cours de la décharge. Une consommation d'énergie relativement modique (200 à 500 W/m³), pour assurer l'agitation du milieu, permet d'augmenter de 5 à 10 fois le coefficient de transfert de chaleur par rapport à celui d'un milieu homogène immobile. La surface de l'échangeur de chaleur peut donc être réduite dans la même proportion.

La mise en émulsion du matériau changeant de phase permet d'obtenir des particules sphériques de très faible diamètre, soit de l'ordre de 80 à 100 µm. Ces particules sont en contact direct avec le liquide de support. Aucune enveloppe de protection ne les en sépare, ce qui contribue à l'échange thermique et supprime les problèmes de dégradation de l'enveloppe.

L'émulsion est stable, même à l'état statique. L'inconvénient des milieux connus, dans lesquels le matériau changeant de phase risque de former des agglomérations et finalement une masse compacte, est donc éliminé. A toute température d'utilisation, l'émulsion se comporte comme un fluide, ce qui permet un fonctionnement normal du milieu échangeur de chaleur selon l'invention, même après une longue période d'arrêt.

Un exemple du milieu échangeur de chaleur selon l'invention est décrit ci-après en détail et la figure unique du dessin illustre un exemple d'utilisation de ce milieu selon la revendication 9.

Exemple:

Pour préparer 1 kg du milieu échangeur de chaleur, on mélange à 70°C, dans un récipient en acier inoxydable, au moyen d'une turbine à quatre pales tournant à 400 tr/min:

415 g d'huile solvant neutre, vendue sous la marque de fabrique ASEOL N° 201-50, qui est une huile minérale, dont la viscosité à 20°C est de 73 cPo et la densité de 0,85 g/cm³,

5 g de sel alcalin d'acide oléique ionique et hydrophile, dont la densité à 15°C est de 1,03 g/cm³ et le coefficient HLB de 18,

10 g de monoester de polyéthylèneglycol avec l'acide oléique, neutre, lipophile, qui a une densité de 0,98 g/cm³ et un coefficient HLB de 7,

20 g de poudre de graphite lipophile et hydrophile, vendue sous la désignation KS 44 par Welcker SA à Bâle.

On agite ce mélange pendant 15 min, pour assurer la solubilisation complète des émulseurs dans l'huile. On ajoute ensuite, par petites portions, 550 g de NaOH·H₂O fondue, dont le point de fusion est vers 64,3°C et qui a un $\Delta H_{\text{fusion}} = 272$ kJ/kg, une densité, à l'état solide de 1,72 g/cm³, et à l'état liquide de 1,67 g/cm³. Après environ 30 min d'agitation, on obtient une émulsion stable.

Mise en émulsion de cette façon, la NaOH·H₂O a un point de fusion situé vers 64,7°C, une enthalpie de fusion de 150 kJ/kg ou de 167 MJ/m³ et une chaleur spécifique moyenne de 2,1 kJ·kg⁻¹·K⁻¹ à des températures comprises entre 60 et 65°C. A 60, 65 et 70°C, la densité et la viscosité sont respectivement de 1130 kg/m³ et 125 cPo, 1115 kg/m³ et 65 cPo, 1112 kg/m³ et 43 cPo.

Dans l'exemple d'utilisation illustré par le dessin, le milieu

échangeur de chaleur 1 de l'exemple décrit ci-dessus est utilisé comme moyen de stockage d'énergie thermique dans une installation qui comprend une cuve cylindrique 2 à double manteau en acier inoxydable. Dans l'installation expérimentée décrite, la paroi cylindrique externe de cette cuve 2 a été isolée par une couche 3 de 10 cm de laine de verre et les faces, supérieure et inférieure, par des disques 4 en bois aggloméré de 5 cm d'épaisseur.

A l'intérieur de la cuve 2 est disposé un échangeur de chaleur cylindrique 5, en acier inoxydable. Un agitateur 6, mû par un moteur 7, permet d'agiter le milieu 1. Cet agitateur 6 comprend une double hélice à quatre pales 8 inclinées à 45°. Un réducteur et un régulateur de vitesse (non représentés) sont associés au moteur 7.

Le fluide caloporteur est constitué par de l'eau qui, dans l'installation expérimentale décrite, était contenue dans deux bacs 9 et 10 thermostatés, le premier à 75°C et le second à 25°C. Pour permettre la circulation de cette eau dans l'échangeur 5, la cuve 2 comprend une conduite d'entrée 11, amenant l'eau dans le double manteau de la cuve 2, une conduite 12, reliant ce double manteau à l'échangeur 5, et une conduite de sortie 13. Deux robinets à trois voies 14 permettent de relier respectivement à l'entrée 11 et à la sortie 13 de la cuve 2, ou bien la sortie 15 et l'entrée 16 du bac 9, ou alors la sortie 17 et l'entrée 18 du bac 10. Enfin, une pompe 19 fait circuler l'eau dans les conduites décrites.

Lors du stockage de l'énergie thermique, les robinets 14 relient le bac 9 à la cuve 2 et la pompe 19 fait circuler l'eau chaude du bac 9 dans l'échangeur 5, où elle transforme progressivement le milieu 1 en émulsion, en faisant fondre le monohydrate de soude. Pour le prélèvement d'énergie thermique, les robinets 14 relient le bac 10 à la cuve 2 et la pompe 19 fait circuler l'eau froide du bac 10 dans l'échangeur 5, où elle se réchauffe, tout en transformant progressivement le milieu 1 en suspension, par solidification de la NaOH·H₂O.

A l'aide de l'installation expérimentale décrite, le coefficient de transfert de chaleur du stock, en fonction de la puissance du moteur 7, a été déterminé pour un débit de 200 l/h. Le tableau suivant indique les résultats observés:

A (tr/min)	B (W/m ³)	C (W·m ⁻² ·°C ⁻¹)	D (°C)	E (kWh)
90	120	125	66 - 56	2,62
120	220	172	66 - 56	2,62
150	320	215	66 - 58	2,56
180	390	273	66 - 58	2,56
210	490	295	66 - 59	2,52

Les colonnes A à E de ce tableau désignent:

A: la vitesse d'agitation,

B: la puissance spécifique nette dépensée,

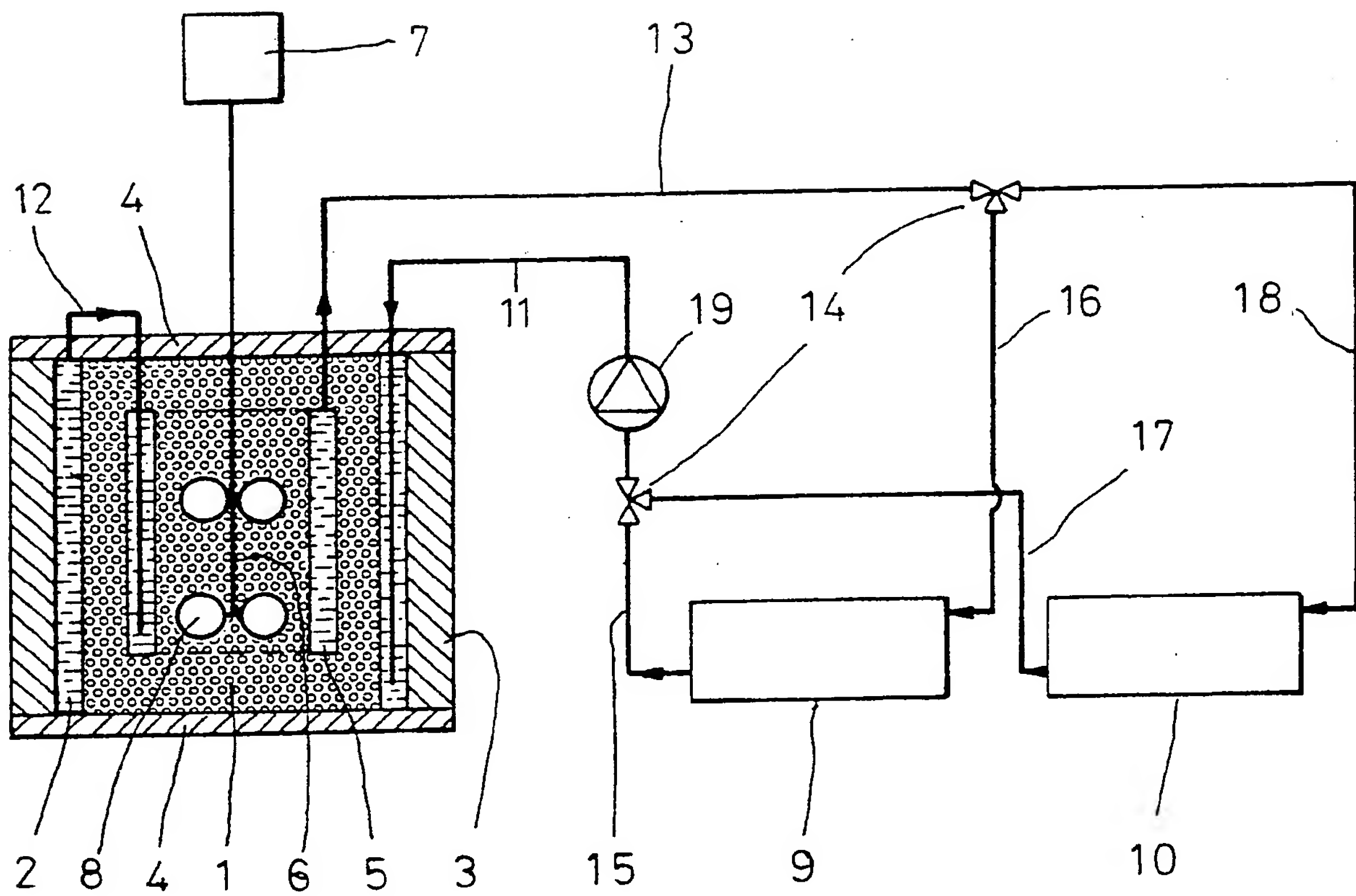
C: la valeur moyenne du coefficient global de transfert, intégrée sur l'intervalle de températures de fonctionnement,

D: l'intervalle de températures de fonctionnement,

E: l'énergie stockée.

Après 200 cycles de charges et de décharges, aucun changement de comportement de l'émulsion 1 n'a pu être décelé. Les résultats ainsi observés permettent d'affirmer le bon fonctionnement de l'émulsion décrite comme milieu échangeur de chaleur pour le stockage d'énergie thermique par chaleur latente.


En pratique, l'eau du bac 9 serait évidemment chauffée par une source d'énergie thermique, par exemple le soleil, au moyen d'un capteur de l'énergie solaire. Quant à l'eau du bac 10, ce serait celle des radiateurs destinés à chauffer un bâtiment ou d'un réservoir d'alimentation d'une installation distributrice d'eau chaude sanitaire. Quant aux robinets 14, ils pourraient être commandés automatiquement par des thermostats ou par une minuterie.



Heat exchanger medium and use of this medium

Patent Number: CH636119
Publication date: 1983-05-13
Inventor(s): NOPPEL RENE (CH); PLATTNER ERIC (CH); NGUYEN TRONG THINH (CH)
Applicant(s): NOPPEL RENE (CH); PLATTNER ERIC (CH); NGUYEN TRONG THINH (CH)
Requested Patent: ☐ CH636119
Application Number: CH19790001943 19790227
Priority Number(s): CH19790001943 19790227
IPC Classification: C09K5/00
EC Classification: C09K5/06B
Equivalents:

Abstract

The heat exchanger medium 1, employed in a plant for storing heat energy using latent heat of fusion, is made up of an emulsion or a suspension, depending on the temperature, of NaOH.H₂O in mineral oil to which has been added a mixture of emulsifiers consisting of a polyethylene glycol monoester with oleic acid and of an alkali metal salt of oleic acid. The medium is stabilised with graphite powder. The heat energy to be stored is delivered to the heat exchanger 5 by the hot water originating from the tank 9 and flowing through the jacket of the vessel 2, and that to be removed is conveyed by the colder water from the tank 10. 

Data supplied from the esp@cenet database - I2

DOCKET NO: SGL 02/24

SERIAL NO: 10/695,367

APPLICANT: Öttinger et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)